

27.09.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年11月11日

REC'D 13 OCT 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第320411号

WIPO

PCT

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社

JP 00/05870

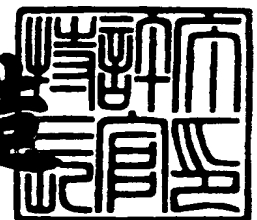
4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3074945

【書類名】 特許願
【整理番号】 34990060
【提出日】 平成11年11月11日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 15/085
C07C 5/42

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1 丁目 6 番地 三井化学株式会社内
【氏名】 渡部 恭吉

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1 丁目 6 番地 三井化学株式会社内
【氏名】 松下 達己

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 三井化学株式会社内
【氏名】 青木 忍

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 三井化学株式会社内
【氏名】 永井 直

【特許出願人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代表者】 中西 宏幸

【代理人】
【識別番号】 100075247
【弁理士】
【氏名又は名称】 最上 正太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011833

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジイソプロピルベンゼンの脱水素方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチームの存在下、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒を用い、ジイソプロピルベンゼンを高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、該固体触媒に、ジイソプロピルベンゼンとスチームの 2 成分が接触する反応期間と、スチームのみが接触する触媒再生期間との組合せを、ジイソプロピルベンゼンの断続的な供給により行うことを特徴とするジイソプロピルベンゼンの脱水素方法。

【請求項 2】 触媒再生期間において、スチームに代えて酸素あるいは空気を用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 ジイソプロピルベンゼンが、メタージイソプロピルベンゼンであり、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンが、それぞれメタージイソプロペニルクメンおよびメタージイソプロペニルベンゼンである請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【請求項 5】 ジイソプロピルベンゼンが、パラージイソプロピルベンゼンであり、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンが、それぞれパラージイソプロペニルクメンおよびパラージイソプロペニルベンゼンである請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【請求項 6】 固体触媒が、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガ化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジイソプロピルベンゼンの脱水素方法に関し、詳しくは、ジイソ

ロピルベンゼンをスチームの存在下に高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンは有機合成の中間体として、或いは、機能性高分子のモノマー成分として有用な化合物である。

【0 0 0 3】

【従来の技術】

これまで、ジイソプロピルベンゼンを脱水素する触媒については多数提案されている。例えば銅-クロム触媒 (CA、1 4、7 3 8 3 h)、鉄-クロム-カリウム触媒 (日産ガードラー社 G 6 4) (USP 3, 4 2 9, 9 4 1 号公報)、鉄-クロム-カリウム-マグネシウム触媒 (CA、8 1、1 6 9 8 7 7 z)、溶融ヨウ化リチウムまたはヨウ化鉛触媒 (CA、8 6、5 5 0 8 5 n) 等が知られている。

【0 0 0 4】

一方、ジイソプロペニルベンゼンの精製方法 (特開昭 5 9 - 6 5 0 2 9 号公報、特開昭 6 0 - 2 0 4 7 3 3 号公報) も知られているが、脱水素触媒及び詳細な反応条件については記載されていない。

【0 0 0 5】

このように、これまで公知の触媒は、活性及び触媒寿命の問題から、工業的に実施するには未だ満足できるものではなく、さらに、溶融ヨウ化リチウムまたはヨウ化鉛触媒以外の全ての触媒はクロムを含有しているため、環境問題を考慮すると廃触媒として処理する場合に多大な費用が発生するという問題点を有するため、工業的に優れた触媒とは言い難い。また、溶融ヨウ化リチウムまたはヨウ化鉛触媒を用いる場合は、溶融状態の触媒の取扱方法に問題を有する。

【0 0 0 6】

これら反応条件に関しては、脱水素反応の代表的な例としてスチレンの製造を挙げると、平衡的理由あるいは触媒上の炭素質の除去を目的とし、スチームで希釈して反応が行われている。そのスチームの量は、原料であるエチルベンゼンに対して、重量比 1 程度で供給されている。また、触媒寿命に関しては年一回のブ

ラント定修で交換が行われている程度であると推測されるが、これまでのジイソプロピルベンゼンにおける触媒寿命に関する知見では、到底、工業化に繋がるものではないようである。

【0 0 0 7】

このように、触媒寿命に問題が存在する場合、触媒の交換による触媒コスト増及び廃触媒の処理、あるいは触媒交換作業による運転停止、反応器開放等が必要となり、経済的に不利なプロセスとなる。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術の問題点を回避した経済的かつ工業的なジイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供することであり、さらに、クロムを触媒成分としない環境調和型の触媒を用い、触媒劣化を回避し、連続的な安定運転方法を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、鉄化合物およびカリウム化合物主成分とする固体触媒、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒の存在下、スチームあるいは酸素や空気による触媒再生期間を設けて原料のジイソプロピルベンゼンを断続的に供給し、反応させることにより、触媒寿命が向上すると共に選択率を高いレベルで維持しつつ、しかもその目的物であるイソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンが高収率で得られることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0 0 1 0】

すなわち本発明は、スチームの存在下、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒を用い、ジイソプロピルベンゼンを高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、該固体触媒に、ジイソプロピルベンゼンとスチームの2成分が接触する反応期間と、スチームのみが接触する触媒再生期間との組合せを、ジイソプロピルベンゼン

の断続的な供給により行うことを特徴とするジイソプロピルベンゼンの脱水素方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明では、原料となるジイソプロピルベンゼンはメタージイソプロピルベンゼンおよびパラジイソプロピルベンゼンも使用できる。メタージイソプロピルベンゼンを使用した場合にはメターイソプロペニルクメンおよびメタージイソプロペニルベンゼンが製造でき、またパラジイソプロピルベンゼンを使用した場合にはパライソプロペニルクメンおよびパラジイソプロペニルベンゼンが製造できる。これらの、ジイソプロピルベンゼン類は、工業的には、プロピレンとベンゼンからクメンを製造する際の副生成物として得られ、蒸留精製により本発明の原料として使用可能である。

【0012】

本発明は、ジイソプロピルベンゼンを、或いは、上記製造法等により得られたジイソプロピルベンゼンを原料に、固体触媒を用いてスチームの存在下で脱水素させるものであり、この固体触媒とは、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするもの、また鉄化合物、カリウム化合物にさらにマグネシウム化合物を加えたものを主成分とするものが主として挙げられる。

【0013】

ここで鉄化合物の例としては、酸化鉄が通常使用され、カリウム化合物としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、硝酸カリウム等が使用できる。また、マグネシウム化合物の例としては、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等が例示できる。

【0014】

さらに、本発明で使用される固体触媒には、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒の他に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有す

ることもできる。これらにおいては、活性及び選択性の面において更に好ましい結果が期待できる。

【 0 0 1 5 】

ここでアルカリ金属化合物の例としては、リチウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が例示でき、アルカリ土類金属化合物の例としては、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が例示できる。また希土類金属化合物の例としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム等の酸化物、硫化物、ハロゲン化物、水酸化物、硝酸塩等が例示でき、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物の例としては、それぞれモリブデン、ジルコニウム、亜鉛、マンガン、銅の酸化物、硝酸塩、ハロゲン化物等が例示できる。

【 0 0 1 6 】

これらの固体触媒は、市場で容易に入手でき、具体的には、例えば、日産ガードラー触媒（株）社製の G - 6 4 J、G - 6 4 J X、R e g u l a r G - 8 4 C、G - 8 4 C、G - 8 4 D、G - 8 4 E、S t y r o m a x - 1、S t y r o m a x - 3、S t y r o m a x - 4、S t y r o m a x - 5 および S t y r o m a x - p l u s 等が例示できる。

【 0 0 1 7 】

本発明の脱水素反応に際し、反応器内の触媒層温度を 5 0 0 ~ 6 5 0 ℃、好ましくは、5 1 0 ~ 6 0 0 ℃、さらに好ましくは、5 2 0 ~ 5 8 0 ℃の範囲に保つことが必須である。該触媒層温度が 5 0 0 ℃より低い温度では反応しても進行が遅く、また 6 5 0 ℃より高い温度で反応させると触媒の劣化が起こり、さらには原料および生成物の分解等が起こり、収率が低下するなど好ましくない。

【 0 0 1 8 】

これら脱水素に用いられる反応器は、特に限定されるものではないが、例えば、等温型反応器、断熱型反応器などが挙げられ、等温型の反応器の場合には、触媒層温度を 5 1 0 ~ 6 0 0 ℃に設定するのが適している。また、通常のエチルベンゼンの脱水素反応に多用されている断熱型の反応器の場合には、触媒層の入口

温度を 5 8 0℃に満たない温度に設定し、さらに触媒層を 2～3 層に分離し、加熱スチームを分割フィードするなどの手段で触媒層温度の等温化を実施すると好結果を得ることが出来る。

【 0 0 1 9 】

このような条件下、原料であるジイソプロピルベンゼンの触媒層への供給量は、液空間速度 L H S V で示すと 0. 1～1. 0、好ましくは 0. 2～0. 8 の範囲が多用される。

【 0 0 2 0 】

本発明によるスチームの存在下とは、上記反応器における触媒層に、原料であるジイソプロピルベンゼンとともにスチームを供給することであり、そのスチームの量は、ジイソプロピルベンゼンに対する重量比で 3～6 0 の範囲である。この範囲よりスチームの使用量が少ないと触媒の活性が低い上、コーキングによる触媒劣化が著しいので好ましくない。また、このスチーム使用量の多い、例えば 7 0 の場合には、その機構は明らかではないが、過剰すぎるスチームの使用でエネルギー的にも不利になり、反応器の容積効率が悪化するだけでなく、触媒の転化率が安定せず、次第に活性を示さなくなる。

【 0 0 2 1 】

触媒劣化の程度は、図 1 に示すように、縦軸にメタージイソプロピルベンゼン (m-D I P B) 転化率、横軸に反応経過時間をとると明らかとなる。図 1 において、メタージイソプロピルベンゼンに対するスチームの量を 1 0 として反応を行った場合に、再生期間を設けないと 1 0 0 時間程度まで徐々に転化率が低下し、その後は安定しているように見えるが、幾らかは低下が起きているようである。一方、断続的に再生期間を設けて行った場合は、その都度触媒活性がフレッシュな状態に戻り、再び高活性を示すことになる。従って、反応時間 2 0 0 h r での原料転化量を比較すると、再生期間を設けて行った方が多くなり、製品収率が高くなることが明らかである。

【 0 0 2 2 】

この再生操作としては、その期間ジイソプロピルベンゼンのフィードをストップするだけで、容易に触媒再生が達成される。しかもスチームの流量及び温度も

反応条件と全く同様で問題は生じない。又、再生時間も0.2～1hr程度で十分であり、図1のように、反応を25hr行い、その後1hrの再生を行うことで、触媒活性が再生され、再び初期活性同等の反応成績を示すことがわかる。

【0023】

触媒再生にはスチームに代えて、酸素あるいは空気を用いることが可能であり、この場合には反応器へのジイソプロピルベンゼンは勿論のこと水（スチーム）のフィードはストップしなければならないが、排水処理などを考慮して考えると、酸素あるいは空気による再生方法も実現可能である。

【0024】

反応期間と触媒再生期間を繰り返すような運転を考えると、反応器は1系列でジイソプロピルベンゼンを断続フィードするプロセスと、さらに2系列以上、すなわち、全系列が全て触媒再生を行っているような場合を設けず、触媒再生期間を各系列でずらして行う連続プロセスにより、効率よく生産を行うことが可能となる。

【0025】

また、反応圧力に関しては、低い方が平衡的に好ましく、通常、絶対圧で0.01～0.5MPa（0.1～5Kg/cm²）、好ましくは0.03～0.2MPa（0.3～2Kg/cm²）の範囲である。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定される物ではない。

【0027】

実施例1

内径21.5mmのステンレススチール製のチューブ外側を均一に加熱する方式の反応管を用いて、反応を実施した。上記反応管に日産ガードラー触媒（株）社製のStyromax-plus触媒（鉄-カリウム-マグネシウム-および他成分を触媒成分として含む）を、粒径0.5～2m/mに粉碎して20ml（24.5g）充填し、触媒層の上部に粒径2m/mのステアタイトボール30m

1 を充填して予熱層とした。

【 0 0 2 8 】

反応を始めるに際し、電気炉で触媒層温度および予熱層温度を 5 4 0 ℃ に加熱した。次いで、メタジイソプロピルベンゼン（以下、m-D I P B と略記する。）を 6 g / h r、水を 6 0 g / h r で予熱層に供給し、気化、蒸発させてから触媒層に導入した。この時の液空間速度 L H S V 値は 0 . 3 5 であった。

【 0 0 2 9 】

反応は 2 5 時間連続で実施した後、水の流量、反応器温度はそのまま m-D I P B のフィードのみを 1 時間ストップして触媒再生期間とした。次いで m-D I P B のフィードを再スタートして反応を行った。この様な反応-触媒再生の期間を繰り返し、トータルで 2 0 0 時間（触媒再生期間を除く）の反応を実施して m-D I P B 転化率の測定を行った。反応成績は、反応管流出物を捕集し、反応開始 3 時間後、2 5 時間後にその重量と組成を分析した結果、m-D I P B 転化率と反応時間の関係を表 1 及び図 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

比較例 1

触媒の再生期間を設けることなく、連続的に反応した他は実施例 1 と同様に行った。反応開始 3 時間後、5 0 時間後、1 0 0 時間後、2 0 0 時間後にその重量と組成を分析した結果、m-D I P B 転化率はそれぞれ 7 3、5 8、5 1、5 0 % であった。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

実施例 1 において、m-D I P B に変えてパラジイソプロピルベンゼンを使用した以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

比較例 2

触媒の再生期間を設けることなく、連続的に反応した他は実施例 2 と同様に行った。反応開始 3 時間後、5 0 時間後、1 0 0 時間後、2 0 0 時間後にその重量と組成を分析した結果、パラジイソプロピルベンゼン転化率はそれぞれ 7 5、5

5、53、53%であった。

【0033】

実施例3

触媒再生期間のスチームフィードに代え酸素 ($0.1 \text{ Nm}^3/\text{hr}$) を用いた他は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0034】

実施例4

触媒再生期間のスチームフィードに代え空気 ($0.4 \text{ Nm}^3/\text{hr}$) を用いた他は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0035】

実施例5

実施例1における反応装置を2系列とし、それぞれの触媒再生期間を13時間づつずらして、交互に触媒再生期間を設けた他は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

反応時間(Hr)		3	25	28	50	53	75	78	100	103	125	128	150	153	175	178	200
ジイソ プロピル ベンゼン 転化率 (%)	実施例1	72	66	74	65	72	63	71	62	71	62	70	63	70	62	71	63
	比較例1	73	—	—	58	—	—	—	51	—	—	—	—	—	—	—	50
	実施例2	74	63	72	63	70	62	70	61	69	60	69	61	70	61	70	61
	比較例2	75	—	—	55	—	—	—	53	—	—	—	—	—	—	—	53
	実施例3	71	65	72	65	71	62	71	61	71	60	70	61	70	62	71	61
	実施例4	72	63	71	62	70	62	72	59	71	59	70	60	71	59	71	61
	実施例5	71	68	72	67	70	65	69	64	69	64	68	65	68	64	69	65

【0037】

【発明の効果】

本発明のジイソプロピルベンゼンの脱水素において、クロムを触媒成分としない環境調和型の固体触媒を、スチームあるいは酸素や空気による再生期間を設けた断続的反応を実施することにより、従来技術の問題点、特に該触媒の寿命を延ばした経済的かつ工業的なジイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供でき、産業上優位である。

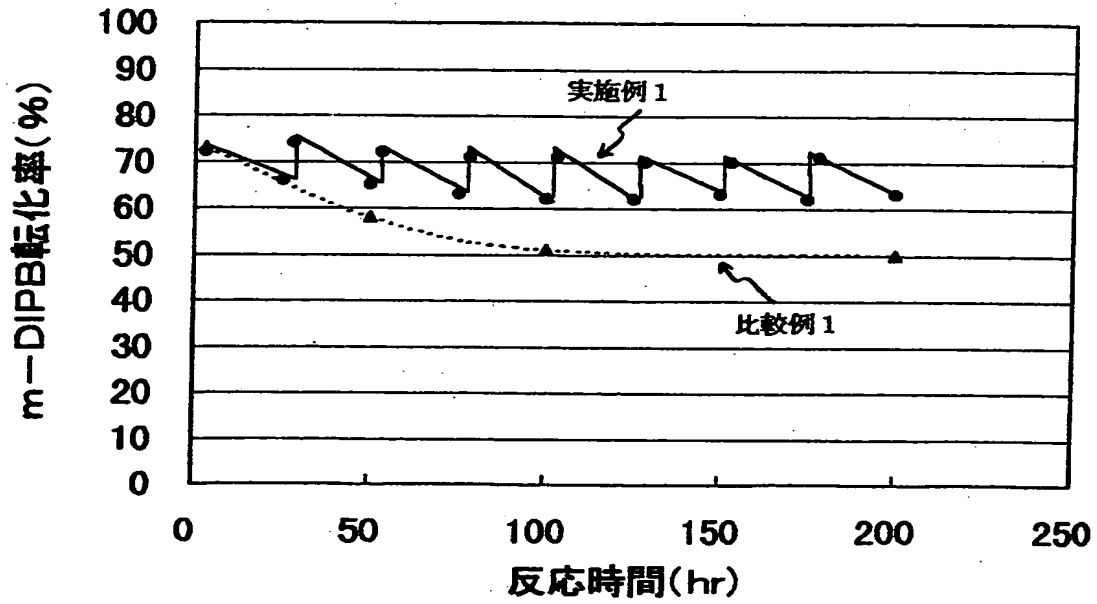
【図面の簡単な説明】

【図 1】 スチームによる触媒再生を行った場合と行わない場合のメタージイソプロピルベンゼン転化率の経時変化を示す。

【書類名】 図面

【図1】

図1 m-DIPB転化率の経時変化



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】クロムを触媒成分としない環境調和型の触媒を用い、触媒劣化を回避し、経済的かつ工業的なジイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供するものである。

【解決手段】スチームの存在下、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒を用い、ジイソプロピルベンゼンを高温気相で脱水素し、イソプロペニルクメンおよびジイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、該固体触媒に、ジイソプロピルベンゼンとスチームの2成分が接触する反応期間と、スチームのみが接触する触媒再生期間との組合せを、ジイソプロピルベンゼンの断続的な供給により行うことを特徴とするジイソプロピルベンゼンの脱水素方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

- | | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 |
| 氏 名 | 三井化学株式会社 |